

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306489

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/58			H01M 4/58	
4/02			4/02	D
4/04			4/04	A
// C01B 31/02	101		C01B 31/02	101 Z
D01F 9/145			D01F 9/145	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全10頁)				

(21)出願番号 特願平8-119194

(22)出願日 平成8年(1996)5月14日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 小丸 篤雄

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(72)発明者 中島 尚幸

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(72)発明者 永峰 政幸

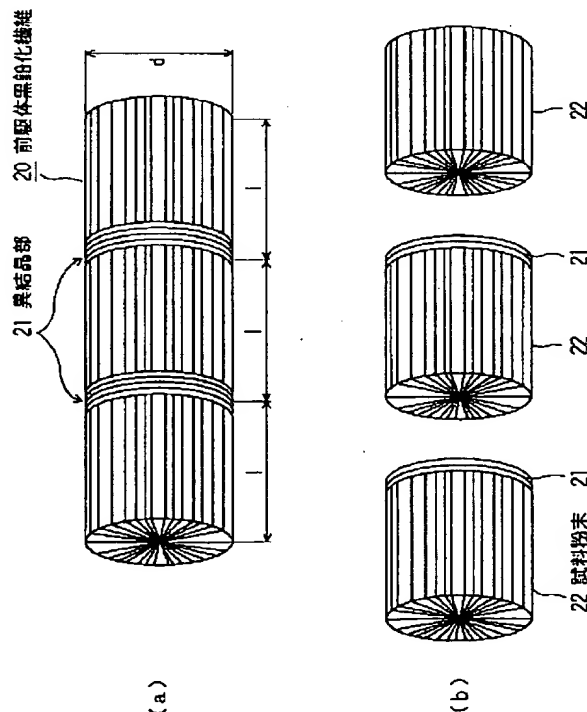
東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(54)【発明の名称】非水電解液二次電池用負極材料とこの非水電解液二次電池用負極材料の製造方法およびこれを用いた非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量でサイクル特性のよい負極材料を提供し、更にエネルギー密度の高い、高信頼性の二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムのドーピング脱ドーピング可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有する非水電解液二次電池に、負極材料は繊維長さ方向に周期的に異結晶部21を有する前駆体黒鉛化繊維20を粉砕して形成し、アスペクト比が50以下で、BET法による比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の繊維状の炭素材料とする。負極材料は有機原料が繊維状に形成された後、不融化され、熱処理されてなる炭素材料である。また、有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に磁場をパルス状に印加しながら形成すること、または吐出紡糸用吐出孔に超音波振動を印加しながら形成する。この負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムのドーピング脱ドーピング可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、

前記負極材料は繊維長さ方向に周期的に結晶構造の異なる断面部を有する繊維状炭素を粉碎して形成された繊維状の炭素材料であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 2】 アスペクト比が 50 以下であり、且つ BET 法による比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極材料

【請求項 3】 前記負極材料は、有機原料が繊維状に形成された後、不融化され、熱処理されてなる炭素材料であって、

且つ繊維長さ方向に結晶構造の異なる断面部分を有する繊維状炭素を粉碎して形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 4】 前記有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に磁場をパルス状に印加しながら形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 5】 前記有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に超音波振動を印加しながら形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 6】 リチウムのドーピング脱ドーピング可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、

請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極材料を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオン二次電池用負極材料とこれを用いた二次電池に関するものであり、更に詳しくは前記負極材料として繊維状炭素材料を用いることに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型、軽量化を次々と実現させている。それに伴い、ポータブル用電源としての電池に対してもますます小型、軽量、且つ高エネルギー密度の要求が高まっている。

【0003】 従来、一般用途の二次電池としては鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流であった。これらの電池は、サイクル特性にはある程度満足できるが、電池重量やエネルギー密度の点では満足

できる特性とは言えなかった。一方、リチウム或いはリチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池の研究開発は近年盛んに行われている。この電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特性を有するが、充放電サイクルの進行に伴い、リチウムが充電時にデンドライト状に結晶成長し、正極に到達して内部ショートに至る欠点があり、実用化への大きな障害となっていた。

【0004】 そこでこのような問題を解消するものとして、負極に炭素材料を使用した非水電解液二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池は、炭素層間へのリチウムのドーピング脱ドーピングを負極反応に利用するもので、充放電サイクルが進行しても充電時のデンドライト状の析出は見られず、良好な充放電サイクル特性を示ものである。

【0005】 ところで、負極として使用可能な炭素材料としてはいくつかあるが、最初に実用化された材料はコークスやガラス状炭素である。これらは有機材料を比較的低温で熱処理することによって得られた結晶性が低い材料であるが、PC（炭酸プロピレン）を主体とする電解液を用いて実用電池として商品化された。更に最近では、PC を主溶媒に用いると、負極として使用不可能であった黒鉛類においても、EC（炭酸エチレン）を主体とする電解液を用いることで使用可能なレベルに到達した。

【0006】 黒鉛類は、鱗片状のものが比較的容易に入手でき、従来よりアルカリ電池用導電材料として広く用いられている。この黒鉛類は、難黒鉛化性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。従って、これによって負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池のエネルギー密度が高められることになる。このことから、黒鉛類は負極材料として期待の大きな材料であると言える。

【0007】 しかし、上記炭素材料のほとんどは、実際電池に使用されている粒子サイズよりも大きいブロック状等であり、粉碎することによって粉末とされ使用される。このため、物理的、或いは化学的な処理によってミクロに、或いはマクロに炭素構造を制御しても、粉碎によって構造が乱れ、充分その効果を得ることができなかった。

【0008】 これにたいして、繊維状の有機物を炭素化する等して得られる繊維状炭素（カーボンファイバー）は比較的炭素構造を制御しやすく、最近注目されている。その構造は、前駆体である有機物繊維の構造を大きく反映する。有機物繊維としてはポリアクリルニトリル等のポリマーを原料としたものや、石油ピッチ等のピッチ、またさらに配向させたメソフェースピッチを原料としたものがあり、紡糸されることによって繊維状となる。しかしながら、いずれも炭素化時に熱処理される際、熔融し、繊維構造を破壊してしまうことが生じてい

た。

【0009】そのため、通常は繊維表面に酸化等により不融化处理した後に炭素化を行っていた。このようにして得られた繊維状炭素は有機物繊維構造に由来する断面構造を持ち、同心円状に配向したオニオンスキン型、放射状に配向したラジアル型、等方的なランダム型等の高次構造を示す。これらを黒鉛化处理した黒鉛繊維は真密度が高く結晶性も比較的高いため、非水電解液二次電池用の負極材料として有望なものである。

【0010】このような繊維状炭素の重要な物性パラメータとしては、例えば特開平 7 - 8 5 8 6 2、特開平 7 - 1 4 2 0 5 9 に示されるアスペクト比（繊維長／繊維径）がある。この値が小さいほど負極材料としては良好な特性が得られることが開示されている。

【0011】しかしながら、前記の繊維状炭素は繊維の断面の配向状態が繊維長さ方向にバラツクため、粉碎時に繊維軸方向に割れが生じやすく、従来の塊状の炭素材料と比べても粉碎しにくく、アスペクト比を含めた一定の物性パラメータを有する粉碎粉を得ることが困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、負極材料としての繊維状炭素粉碎粉の前駆体である黒鉛化繊維状炭素に対して、粉碎されやすい構造を導入することにより、物性パラメータのバラツキの少ない実用的な負極材料を容易に得ることを目的とし、更に、これを負極に用いることでエネルギー密度が高く、高信頼性の非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、リチウムのドーブ脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、前記負極材料は繊維長さ方向に周期的に結晶構造の異なる断面部を有する繊維状炭素を粉碎して形成された繊維状の炭素材料とする。

【0014】また、前記炭素材料はそのアスペクト比が 50 以下であり、且つ BET 法による比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるとする。

【0015】また、前記負極材料は、有機原料が繊維状に形成された後、不融化され、熱処理されてなる炭素材料であって、且つ繊維長さ方向に結晶構造の異なる断面部分を有する繊維状炭素を粉碎して形成する製造方法により形成される。

【0016】また、前記有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に磁場をパルス状に印加しながら形成すること、または吐出紡糸用吐出孔に超音波振動を印加しながら形成する製造方法を用いる。

【0017】更に、リチウムのドーブ脱ドーブ可能な炭

素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、上述した負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成し、上記課題を解決する。

【0018】本発明は上述したように、繊維長さ方向において特定の、或いは一定の周期で結晶構造の異なる断面部位を有するような黒鉛化繊維状炭素を前駆体として、これを粉碎することで、一定のアスペクト比を有する繊維状炭素粉碎粉を容易に作製できる。この繊維状炭素粉碎粉は、より低いアスペクト比と比表面積を実現でき、高性能の負極材料が容易に得られ、また、これを負極に用いることで高エネルギー密度でサイクル寿命が長く信頼性の高い二次電池を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について図 1 ないし図 3 を参照して説明する。図 1 は本発明による繊維状炭素の形成を説明するための図であり、(a) は前駆体黒鉛化繊維を示し、(b) は前駆体黒鉛化繊維を粉碎して得た繊維状炭素の試料粉末を示す。図 2 は本発明による繊維状炭素を用いた筒形電池の側面断面図である。また、図 3 は本発明による繊維状炭素のアスペクト比と容量維持率の関係を示す図である。

【0020】前述の課題を解決するために、本発明者らは繊維長さ方向において、特定、或いは一定の周期で断面の結晶構造が異なる部位を有するような黒鉛化繊維状炭素を前駆体として用いることにより、一定のアスペクト比を有する繊維状炭素粉碎粉を容易に作製できることを見いだした。

【0021】本発明は図 1 に示すように繊維状炭素粉碎粉（以下、単に「粉碎粉」と記す）の前駆体となる黒鉛化繊維状炭素（以下、単に「前駆体黒鉛化繊維」と記す）を、繊維長さ方向において、特定、或いは一定の周期（図 1 は長さ 1 の周期構造を示す）で結晶構造の異なる断面部を有する構成とし、これを粉碎して試料粉末 2 2 となる粉碎粉を形成する。この結晶構造の異なる異結晶部 2 1 で結晶配向性が異なるため、粉碎時にこの部分より破断し易くなり、一定繊維長の試料粉末 2 2 が容易に作製できる。尚、繊維径は d とする。

【0022】前記繊維状炭素を生成するに際し、出発原料となる有機物としてポリアクリロニトリルやレイヨン等のポリマー類や、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、合成ピッチ、更にこれらを最高 400℃程度で任意の時間保持するか、または酸等の添加によって重合促進するなどして、芳香環同士を縮合、多環化して積層配向させたメソフェースピッチ等のピッチ類が使用可能である。

【0023】特に、メソフェースピッチを使用する場合には、紡糸性、繊維状炭素の物理特性、また電気、化学特性に対し、メソフェース含有率が大きく影響を与える。メソフェース含有率は 60% 以上が好ましく、95% 以上が更に好ましい。この範囲以下であれば結晶の配

向性に劣り、材料自身の容量などの低下をきたすので好ましくない。

【0024】本発明の繊維状炭素前駆体20である有機物炭素を作製する場合には、前記ポリマー類やピッチ類は加熱されて、熔融状態とされ吐出等により成形紡糸される。この場合、各有機物によって融点は様々であり、それぞれについて適宜最適紡糸温度が選択可能である。

【0025】繊維状炭素の構造は、前駆体である有機物繊維の構造を大きく反映する。従って、本発明の前駆体黒鉛化繊維20が有する異結晶部21は、前記有機物繊維を紡糸する時点で結晶配向性を制御し形成する必要がある。

【0026】有機物繊維を紡糸する時点で結晶配向性を制御する方法としては、吐出する際に吐出孔中のピッチの流れを、ある一定の長さ毎に乱流とする方法がある。これは吐出孔中に細孔を設けエア等のガスを吹き出す方法や、また超音波等によって吐出孔に振動を与える方法等がある。また、材料となるピッチ類が磁場に対して配向する性質を利用してよい。

【0027】前記以外のいかなる結晶配向性を制御する方法も利用可能であるが、重要なことは前記異結晶部21が前駆体黒鉛化繊維20中に含有する割合や間隔である。また、異結晶部21は前駆体黒鉛化繊維20の断面の全体に分布するように存在させてもよく、また一部に存在させてもよい。この異結晶部21の存在は必要とする粉碎粉の物性パラメータに合わせて適宜選択可能であるが、異結晶部21の含有量が多くなると、インターカレーション容量が減少する場合があります、含有量はより少ないほうが好ましい。

【0028】異結晶部21の配向性は、粉碎等により繊維軸に対して垂直に破断する必要があるため、繊維断面に対してより垂直に近く配向することが好ましい。繊維軸に対して異結晶部21が成す小さい方の角度は 60° 以上が好ましく、 80° 以上が更に好ましい。

【0029】異結晶部21が前駆体黒鉛化繊維20に存在する間隔Wが短い場合はアスペクト比の小さい材料が得られるが、一方、異結晶部21の含有率が高くなり、インターカレーション容量が減少することがある。また、この間隔W長い場合はアスペクト比の大きな材料になってしまうが、異結晶部21の含有率が低くなるため容量の損失は少なくなる。そのため、必要とされる粉碎粉の物性パラメータや容量に合わせて適宜選択可能であるが、繊維径dに対して、lはd以上、 $100d$ 以下が好ましい。

【0030】繊維状炭素の前駆体である前記有機物繊維は、紡糸後、熱処理の前に不融化される。その具体的な手段は限定されないが、例えば硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、或いは酸化性ガス（空気、酸素）による乾式法、更に硫黄、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応

などが用いられる。また、前記処理を行う際、繊維に延伸、或いは緊張操作を行ってもよい。

【0031】以上の不融化処理された有機物繊維は窒素等の不活性ガス気流中で熱処理されるが、その条件としては $300\sim700^\circ\text{C}$ で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分 $1\sim100^\circ\text{C}$ 、到達温度 $900\sim1500^\circ\text{C}$ 、到達温度での保持時間 $0\sim30$ 時間程度の条件で焼し、更に黒鉛化品を得るためには 2000°C 以上、好ましくは 2500°C 以上で熱処理を行うことが好ましい。勿論、場合によっては炭化やか焼操作を省略してもよい。 2500°C 以上の高温で熱処理を行うことで黒鉛化された本発明の繊維状炭素は人造黒鉛に近い真密度を有し、高い電極充填密度が得られるため好ましい。

【0032】尚、生成される繊維状炭素は分級、或いは粉碎・分級して負極材料に供されるが、粉碎は炭化、か焼の前後、或いは黒鉛化前の昇温過程の間、いずれで行ってもよく、この場合最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。

【0033】本発明の負極材料が機能するための主となる繊維状炭素の構造は、その断面構造によって類別される。同心円状に配向したオニオンスキン型、放射状に配向したラジアル型、等方的なランダム型等があり、いずれも本発明の適用が可能である。特に、ラジアル型、或いはラジアル型とランダム型が混在するランダムラジアル型が好適である。

【0034】本発明は、アスペクト比のより小さい材料を容易に作製するためのものであるが、高性能の負極材料を得るためには、粉碎粉のアスペクト比は50以下が好ましく、10以下が更に好ましい。また、前駆体黒鉛化繊維20の繊維径dは $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。繊維径が小さいほど比表面積が大きくなり、また、繊維径が大きいほど繊維形状を付与する効果が低くなるため好ましくない。

【0035】繊維径、繊維長は電子顕微鏡等を用いて粉碎粉を観察して求める。また、その繊維長を繊維径で除した値をその粉碎粉におけるアスペクト比と規定する。この測定を10個の粉碎粉について行い、それぞれの平均値を繊維径d、繊維長l、アスペクト比Aとした。

【0036】更に、以下に説明する物性値を満足することにより、より実用的な負極材料を得ることができる。

【0037】より高い電極充填密度を得るには、黒鉛化繊維状炭素の真密度は $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が更に好ましい。黒鉛材料の真密度（ブタノール溶媒によるピクノメータ法）は、その結晶性によって決まり、X線回折法（学振法）で得られる（002）面間隔、（002）面のC軸結晶子厚み等の結晶構造パラメータが指標となる。高い真密度の材料を得るためには、結晶性が高いほうがよく、X線回折法で得られる（002）面間隔が 0.340nm 未満

が好ましく、0.335nm以上、0.337nm以下が更に好ましい。また、(002)面のC軸結晶子厚みについては14.0nm以上が好ましく、30.0nm以上が更に好ましい。

【0038】また、良好なサイクル特性を得るためには、嵩密度は0.4g/cm³以上の材料を用いることが好ましい。嵩密度が0.4g/cm³以上の黒鉛材料を用いて構成された負極は、良好な電極構造を有し、負極合剤層から黒鉛材料が剥がれ落ちると言ったことが起き難い。従って、長サイクル寿命が得られることとなる。

【0039】尚、本発明で規制する嵩密度は、JISK-1469に記載される方法で求められる価である。この価が0.4g/cm³以上の黒鉛材料を用いれば、十分に長いサイクル寿命が得られるが、好ましくは嵩密度が0.5g/cm³以上、より好ましく嵩密度が0.7g/cm³以上の材料を用いるのがよい。

【0040】嵩密度測定方法

嵩密度の測定方法を次に示す。予め質量を測定しておいた容量100cm³のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末100cm³を、徐々に投入する。そして、全体の質量を最小目盛0.1gで測り、その質量からメスシリンダーの質量を差し引くことで試料粉末の質量を求める。

【0041】つぎに試料粉末が投入されたメスシリンダーにコルク栓をし、その状態のメスシリンダーを、ゴム板に対して約5cmの高さから50回落下させる。その結果、メスシリンダー中の試料粉末は圧縮されるので、その圧縮された試料粉末の容積Vを読み取る。そして、下記の(1)式により嵩密度(g/cm³)を算出する。

【0042】

$$D = W / V \quad (1)$$

ここで、

D：嵩密度(g/cm³)

W：メスシリンダー中の試料粉末の質量(g)

V：50回落下後のメスシリンダー中の試料粉末の容積(cm³)

【0043】また、更に(2)式で示される形状パラメータxの平均値が125以下である場合、さらにサイクル特性が良好なものとなる。即ち、黒鉛材料粉末の代表的な形状は、扁平な円柱状、或いは直方体状である。この黒鉛材料粉末の最も厚さの薄い部分の厚みをT、最も長さの長い部分の長さをL、奥行きに相当する長軸と直交する方向の長さをWとしたときに、LとWそれぞれをTで除した値の積が前記形状パラメータxである。この形状パラメータxが小さいほど、底面積に対する高さが高く、扁平度が小さいことを意味する。

【0044】

$$x = (W / T) \times (L / T) \quad (2)$$

ここで、

x：形状パラメータ

T：粉末の最も厚さの薄い部分の厚み

L：粉末の長軸方向の長さ

W：粉末の長軸と直交する方向の長さ

【0045】また、平均形状パラメータxave.を以下のような実測によって求める。まず、黒鉛試料粉末をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察し、最も長さの長い部分の長さが平均粒径の±30%であるような粉末を10個選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて(2)式より形状パラメータxを計算し、その平均を算出する。この算出された平均値が前記平均形状パラメータxave.である。黒鉛粉末の平均形状パラメータxave.が125以下であれば上記効果は得られるが、好ましくは2以上115以下、更に好ましくは2以上100以下がよい。

【0046】また、比表面積が9m²/g以下の材料を用いた場合、さらに長いサイクル寿命を得ることができる。これは、黒鉛粒子に付着したサブミクロンの微粒子が嵩密度の低下に影響していると考えられ、微粒子が付着した場合に比表面積が増加することから、同様の粒度であっても比表面積の小さい黒鉛粉末を用いたほうが微粒子の影響がなく、高い嵩密度が得られ、結果としてサイクル特性が向上する。

【0047】但し、ここでいう比表面積とは、BET法によって測定され求められたものを言う。黒鉛粉末の比表面積が9m²/g以下であれば上記効果は十分得られるが、好ましくは7m²/g以下、更に好ましくは5m²/g以下がよい。

【0048】また、実用電池として高い安全性および信頼性を得るためには、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が3μm以上であり、且つ累積50%粒径が10μm以上であり、且つ累積90%粒径が70μm以下である黒鉛粉末を用いることが望ましい。

【0049】電極に充填される黒鉛粉末は、粒度分布に幅をもたせたほうが効率よく充填でき、正規分布により近いほうが好ましい。但し、過充電等の異常事態に電池が発熱することがあり、粒径の小さな粒子の分布数が多い場合には発熱温度が高くなる傾向にあるため好ましくない。

【0050】また、電池を充電する際、黒鉛層間へリウムイオンが挿入されるため結晶子が約10%膨張し、電池内において正極やセパレータを圧迫して、初充電時に内部ショート等の初期不良が起こりやすい状態となるが、大きな粒子の分布が多い場合には不良の発生率が高くなる傾向にあるため好ましくない。

【0051】従って、粒径の大きな粒子から小さい粒子までバランス良く配合された粒度分布を有する黒鉛粉末を用いることにより、高い信頼性を有する実用電池が可

能となる。粒度分布の形状はより正規分布に近いほうが効率よく充填できるが、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積50%粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積90%粒径が $70\mu\text{m}$ 以下である黒鉛粉末を用いることが望ましく、特に累積90%粒径が $60\mu\text{m}$ 以下の場合、初期不良が大きく低減される。

【0052】また、実用電池としての重負荷特性を向上させるためには、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が $6.0\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上であることが望ましい。負荷特性には放電時のイオンの動き易さが影響するが、特に電極中に空孔が多く存在する場合は、電解液も十分な量が存在するので、良好な特性を示すことになる。一方、結晶性が高い黒鉛材料はa軸方向に黒鉛六角網面が発達しており、その積み重なりによってc軸の結晶が成り立っているが、炭素六角網面同志の結合はファンデルワールス力という弱い結合であるため、応力に対して変形しやすく、そのため、黒鉛粉末の粒子を圧縮成形して電極に充填する際、低温で焼成された炭素質材料よりも潰れやすく、空孔を確保することが難しい。従って、黒鉛粉末粒子の破壊強度が高いほど潰れにくく、空孔を作りやすくなるため、負荷特性を向上することが可能となる。

【0053】但し、ここでいう黒鉛粒子の破壊強度の平均値とは、以下のような実測によって求められるものを言う。破壊強度の測定装置として島津製作所製島津微小圧縮試験機(MCTM-500)を用いる。まず、付属の光学顕微鏡にて黒鉛試料粉末を観察し、最も長さの長い部分の長さが平均粒径の $\pm 10\%$ であるような粉末を10個選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて荷重を掛け粒子の破壊強度を測定しその平均を算出する。この算出された平均値が黒鉛粒子の破壊強度の平均値である。良好な負荷特性を得るには、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が $6\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上であることが好ましい。

【0054】一方、このような繊維状炭素または黒鉛化繊維状炭素よりなる負極と組み合わせて用いられる正極材料は特に限定されないが、十分な量のLiを含んでいることが好ましく、例えば一般式 LiMO_2 （但し、MはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiの少なくとも一種を表す。）で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物やLiを含んだ層間化合物等が好適である。

【0055】特に、本発明は、高容量を達成することを狙ったものであるので、正極は、定常状態（例えば5回程度充放電を繰り返した後）で負極炭素材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことが必要で、300mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことがより好ましい。

【0056】尚、Liは必ずしも正極材からすべて供給される必要はなく、要は電池系内に炭素材料1g当たり

250mAh以上の充放電容量相当分のLiが存在すればよい。また、このLiの量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

【0057】本発明の非水電解液二次電池に用いる非水電解液において、電解液としては電解質が非水溶媒に溶解されて成る非水電解液が用いられる。ここで、本発明では負極に黒鉛材料を用いるので、非水溶媒の主溶媒としては従来のPCを用いることができず、それ以外の溶媒を用いることが前提となる。その主溶媒として好適なのはECがまず挙げられるが、ECの水素元素をハロゲン元素で置換した構造の化合物も好適である。

【0058】また、PCのように黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物等に対して、その一部をごく少量第二成分溶媒で置換することにより、良好な特性が得られる。その第二成分溶媒としては、PC、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が使用可能であり、その添加量としては10vol%未満が好ましい。

【0059】更に本発明を完成させるには、主溶媒に対して、或いは主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒に対して、第三の溶媒を添加し、導電率の向上、ECの分解抑制、低温特性の改善を図ると共に、リチウム金属との反応性を低め、安全性を改善するようにしてもよい。

【0060】第三成分の溶媒としては、まず、DEC（ジエチルカーボネート）やDMC（ジメチルカーボネート）等の鎖状炭酸エステルが好適である。また、MEC（メチルエチルカーボネート）やMPC（メチルプロピルカーボネート）等の非対称鎖状炭酸エステルが好適である。主溶媒、或いは主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒に対する第三成分となる鎖状炭酸エステルの混合比（主溶媒、または主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒：第三成分溶媒）は容量比で10:90から60:40が好ましく、15:85から40:60が更に好ましい。

【0061】更に、第三成分の溶媒としてはMECとDMCとの混合溶媒であってもよい。MEC-DMC混合比率は、MEC容量をm、DMC容量をdとしたときに、 $1/9 \leq d/m \leq 8/2$ で示される範囲とすることが好ましい。また、主溶媒、或いは主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒と第三成分の溶媒となるMEC-DMC混合比率は、MEC容量をm、DMC容量をd、溶媒全量をTとしたときに、 $3/10 \leq (m+d)/T \leq 7/10$ で示される範囲とすることが好ましい。

【0062】このような非水溶媒に溶解する電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも一種以上混合し使用可能である。例えばLiPF₆が好

10

20

30

40

50

適であるが、その他 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiBr 等も使用可能である。

【0063】以下、本発明を具体的な実施例によって説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を具現化する他の手段に用いてもよいことは論を待たない。

【0064】実施例1

まず、負極材料は以下のようにして生成した。石油系ピッチを不活性ガス雰囲気中 425°C にて5時間保持し、軟化点 230°C の石油系メソフェースピッチを得た。このとき、メソフェース含有率は91%であった。得られた石油系メソフェースピッチを、磁場印加用の小型プローブを内蔵する内径 $20\mu\text{m}$ の吐出孔を用い、一定時間間隔で磁場をパルス状に印加しながら、 300°C にて一定押し出し圧力で吐出紡糸し、有機繊維を得た。その後これを 260°C で不融化处理し、不活性雰囲気中、温度 1000°C でか焼して繊維状炭素を得た。更に不活性雰囲気中、温度 3000°C で熱処理して図1に示すような前駆体黒鉛化繊維20とし、更にこれを風力粉碎して試料粉末22とした。得られた試料粉末22のアスペクト比は $A=1.3$ 、比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0065】つぎに、試料粉末を負極材料として用い、実際に円筒型の非水電解液二次電池を作製した。電池の構成を図2に示す。

【0066】負極1は次のように作製した。上記黒鉛粉末を90重量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合して負極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。負極集電体10として厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔を用い、負極合剤スラリーをこの集電体の両面に塗布、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の負極1を作製した。

【0067】正極2は次のように作製した。まず、正極活性物を以下のようにして作製した。炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、この混合物を、空气中、温度 900°C で5時間焼成する。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。

【0068】この LiCoO_2 を粉碎し、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が $15\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末とした。そして、この LiCoO_2 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合し、この混合物の91重量部、導電剤としてグラファイト6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー

(ペースト状)にした。

【0069】正極集電体11として厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用い、前記正極合剤スラリーをこの集電体の両面に均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型して帯状の正極2を作製した。

【0070】ついで、以上のようにして作製された帯状の負極1、帯状の正極2を図2に示すように厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を介して、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回し、外径 18mm の渦巻型電極体を作製した。

【0071】このようにして作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶5に収納した。そして、渦巻式電極上下両面には絶縁板4を配設し、アルミニウム製の正極リード13を正極集電体11から導出して電池蓋7に、ニッケル製の負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0072】この電池缶5の中に、ECとDMCとの等容量混合溶媒中に、 LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解した電解液を注入した。ついでアスファルトで表面を塗布した封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置8、PTC素子9並びに電池蓋7を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0073】実施例2

磁場の印加パルス条件を変えて吐出紡糸し、有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=3.3$ 、比表面積は $0.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0074】実施例3

磁場の印加パルス条件を変えて吐出紡糸し、有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=7.0$ 、比表面積は $1.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0075】実施例4

磁場に替えて超音波を吐出孔先端にパルス状に印加して吐出紡糸し、有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=9.3$ 、比表面積は $1.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0076】実施例5

磁場に替えて内部に細孔を有する吐出孔を用い、細孔より空気をパルス状に噴出させながら吐出紡糸して有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=41.0$ 、比表面積は $1.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0077】比較例1

吐出孔に磁場を印加しないこと以外は実施例1と同様に

して円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A = 6.4$ 、比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0078】各実施例および比較例で用いた繊維状炭素について充放電能力を測定した結果を表1に示した。

【表1】

	繊維断面構造	繊維径 $L/\mu\text{m}$	繊維長 $T/\mu\text{m}$	アスペクト比 A	比表面積 $/\text{m}^2/\text{g}$	容量 $/\text{mAh/g}$	容量ロス $/\text{mAh/g}$	容量維持率 $/\%$
実施例1	ランダム・ラジアル	19	25	1.3	0.9	280	20	93
実施例2	ランダム・ラジアル	19	63	3.3	0.8	280	15	92
実施例3	ランダム・ラジアル	21	148	7.0	1.2	280	25	88
実施例4	ランダム・ラジアル	20	186	9.3	1.3	280	25	85
実施例5	ランダム・ラジアル	23	950	41.0	1.5	280	30	80
比較例1	ランダム・ラジアル	20	1280	64.0	2.0	280	50	70

【0079】充放電能力測定方法

以下に充放電能力測定方法について説明する。測定は以下に述べるテストセルを作製して行った。テストセルの作製に際しては、まず前記試料粉末に対し、 Ar 雰囲気中で昇温速度約 $30^\circ\text{C}/\text{分}$ 、到達温度 600°C 、到達温度保持時間1時間なる条件で前熱処理を施した。この後、バインダーとして10重量%相当量のポリフッ化ビニリデンを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して試料ミックスを調製した。その37mgを秤量し、集電体であるNiメッシュと共に直径15.5mmのペレットに成形し、作用電極を作製した。

【0080】テストセルの構成は次の通りである。

セル形状：コイン型セル（直径20mm、厚さ2.5mm）

対極：Li金属

セパレータ：ポリプロピレン多孔質膜

電解液：ECとDECの混合溶媒（容量比で1:1）に LiPF_6 を 1mol/l の濃度で溶解したもの

【0081】上記構成のテストセルを用いて炭素材料1g当たりの容量を測定した。尚、作用電極へのリチウムのドーピング（充電：厳密に言うところの試験方法では炭素材料にリチウムがドーピングされる過程では充電ではなく放電であるが、実電池での実態に合わせて便宜上このドーピング過程を充電、脱ドーピング過程を放電と呼ぶことにする。）はセル当たり1mAの定電流、0V（ Li/Li^+ ）の定電流定電圧法で充電し、放電（脱ドーピング過程）は、セル当たり1mAの定電流で、端子電圧1.5Vまで行い、このときの放電容量を容量とし、また、充電容量から放電容量を差し引いた値を容量ロスとして算出した。

【0082】各実施例および比較例で作製した筒形電池について、充電電流1A、最大充電電圧4.2Vで2.5h定電流定電圧充電を行い、その後、放電電流700mAで2.75Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し行い、2サイクル目の容量に対する100サイクル目の容量の比（容量維持率）を求めた。2サイクル目に対する200サイクル目の容量維持率の結果を前掲の表1に示した。また、アスペクト比Aと容量維持率の関係を図3に示した。

【0083】以上の結果より、本発明の作製方法による繊維状炭素粉は、低いアスペクト比を容易に実現し、これを負極材料に用いることにより、比較例の材料に比べてサイクル特性に優れた非水二次電池が得られることが明らかとなった。

【0084】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明は上述したように、繊維長さ方向において特定の、或いは一定の周期で結晶構造の異なる断面部位を有するような黒鉛化繊維状炭素を前駆体として、これを粉砕することで、一定のアスペクト比を有する繊維状炭素粉砕粉を容易に作製できる。この繊維状炭素粉砕粉は、より低いアスペクト比と比表面積を実現でき、高性能の負極材料が容易に得られ、また、これを負極に用いることで高エネルギー密度でサイクル寿命が長く信頼性の高い二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による繊維状炭素の形成を説明するための図であって、(a)は前駆体黒鉛化繊維を示し、(b)は前駆体黒鉛化繊維を粉砕して得た繊維状炭素の試料粉末を示す。

【図 2】 本発明による繊維状炭素を用いた筒形電池の側面断面図である。

【図 3】 本発明による繊維状炭素のアスペクト比と容量維持率の関係を示す図である。

【符号の説明】

1…負極、2…正極、3…セパレータ、4…絶縁板、5…電池缶

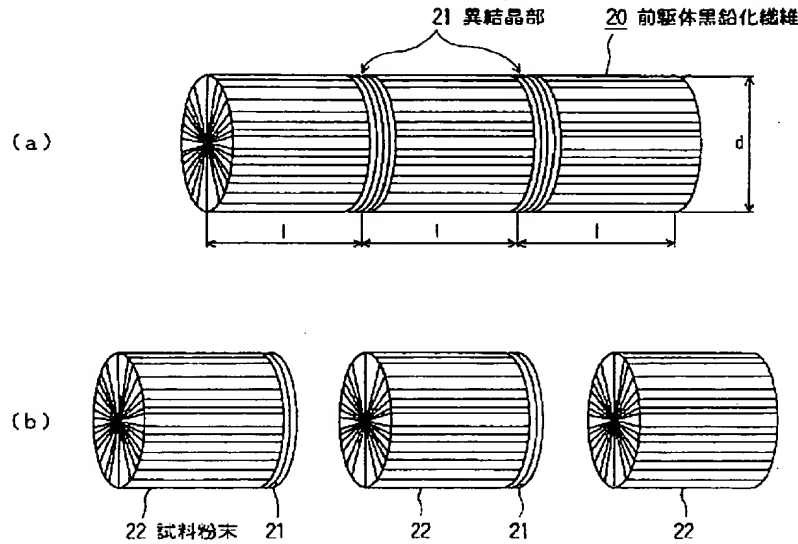
6…封口ガスケット、7…電池蓋、8…安全弁装置、9…PTC素子

10…負極集電体、11…正極集電体、12…負極リード、13…正極リード

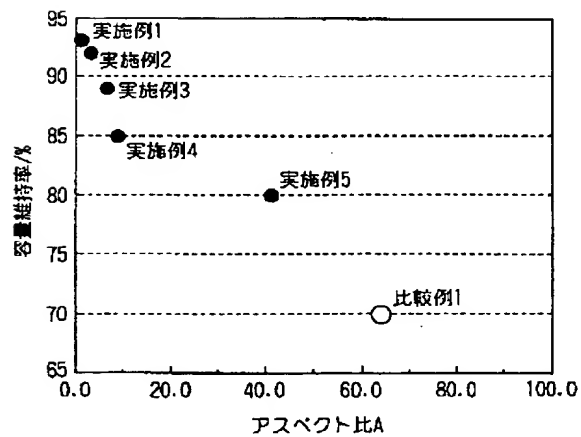
14…センターピン、20…前駆体黒鉛化繊維、21…異結晶部

22…試料粉末

【図 1】



【図 3】



【図 2】

